

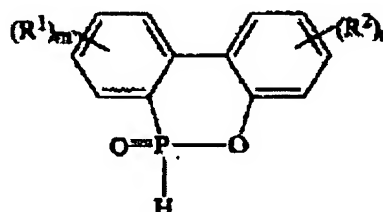
ELECTRET MATERIAL

Patent number: JP2002348480
Publication date: 2002-12-04
Inventor: SHIMIZU MINAKO; TOKUDA SEIJI; TAKEUCHI HIDEO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **international:** *B01D39/14; B03C3/28; C08K5/527; C08L101/00; B01D39/14; B03C3/00; C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00; B01D39/14; B03C3/28; C08K5/527*
- **european:**
Application number: JP20010155851 20010524
Priority number(s): JP20010155851 20010524

Report a data error here

Abstract of JP2002348480

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ester-type electret material having a high trap electric charge amount and excellent flame resistance. **SOLUTION:** The present invention is the flame resistant electret material obtained by copolymerizing an alkyl phosphinic acid compound represented by the following formula (1): with a polyester so as to have a phosphor content of from 500 to 20,000 ppm, and forming the copolymerization polyester into the shape of sheet.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348480

(P2002-348480A)

(43)公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	E 4 D 0 5 4
B 0 3 C 3/28		B 0 3 C 3/28	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/527		C 0 8 K 5/527	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-155851(P2001-155851)

(22)出願日 平成13年5月24日(2001.5.24)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 清水 美奈子

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 徳田 省二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 竹内 秀夫

大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡
績株式会社

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エレクトレット材料

(57)【要約】

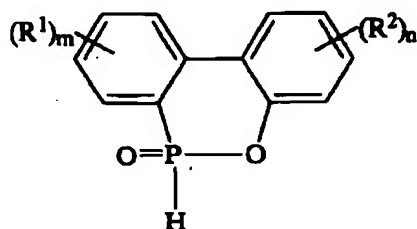
【課題】 エステルタイプで高いトラップ電荷量を有し、難燃性に優れたエレクトレット材料を提供する。

【解決手段】 本発明は、ポリエステルに下記一般式

(1) であらわされるアルキルホスフィン酸化合物とリ*

*ン含量で500~20,000ppmになるように共重合させ、シート状にしたものからなる難燃性エレクトレット材料である。

【化1】



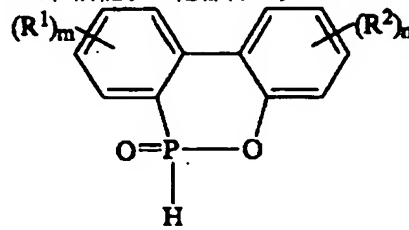
(1)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるリン化合物を含有する熱可塑性樹脂であって、前記リン化合物のリン*

* 含有量が 500～20,000 ppm のシートからなることを特徴とするエレクトレット材料。

【化 1】



(1)

(式中、R¹ 及び R² は有機基又はハロゲン原子を示し、m 及び n は 0～4 の整数を示し、m または n が 2～4 の整数の場合に R¹ 及び R² はそれぞれ同一または異なってもよい。)

【請求項 2】 請求項 1 において、熱可塑性樹脂がポリエステルであることを特徴とするエレクトレット材料。

【請求項 3】 表面電荷密度が 0.5×10^{-10} クーロン/cm² 以上である請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載の耐熱性エレクトレット材料。

【請求項 4】 高分子重合体の熔融比抵抗が $0.1 \sim 10$ ($\times 10^8 \Omega \text{cm}$) からなる請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のエレクトレット材料。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のエレクトレット材料からなる帯電性、難燃性に優れた除塵フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、絶縁性、帯電性、難燃性の優れたエレクトレット材料に関するものである。特に、タバコ煙の除去を目的とする機器、室内空気清浄機のフィルター、作業用防塵マスクなどの利用可能なエレクトレット材料に適するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来エレクトレット材料にはフィルムへの成形加工が比較的容易なポリマーとしてポリプロピレンやマイラ (PET)、FEP-テフロン (登録商標) などのポリマーが用いられている。特にポリプロピレンが低価格以外にその優れた加工性、エレクトレット化の簡便性などから広く使用されている素材である。しかし、帯電した電荷の保持の経時的低下、難燃性の付与のためにいろいろな難燃剤を添加されている。この場合、難燃性が維持できれば、帯電性が低下するなど同時に解決すべき課題があった。

【0003】 またエレクトレット材料として使用した後、フィルター部分は回収もほとんどされず、廃棄処分されているのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高温サイドにおいて高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持する帯電性、難燃性に優れ、かつ回収が

可能なエレクトレット材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記一般式 (1) で示されるリン化合物を含有する熱可塑性樹脂であって、前記リン化合物のリン含有量が、該熱可塑性樹脂に対して 500～20,000 ppm からなるシートにすることにより、帯電性、難燃性に優れたエレクトレット材料を見出した。

【0006】 熱可塑性樹脂のなかでも、ポリエステルに対して前記リン化合物を含有させることにより効果が顕著である。即ち、ポリエステルのエレクトレット化は従来より知られていたが、本発明のようにリン含量で 500～20,000 ppm とすることにより、従来のポリエステルと比較して著しく帯電性、難燃性が向上することを見出した。即ちリン含量が 500 ppm 以下では、いずれの効果も小さく、20,000 ppm 以上であれば効果はほとんど飽和してくる。

【0007】 一般式 (1) の化合物をポリエステルにそのままモノマーとして添加してもよいが、好ましくは通常のポリエステルの重合時に添加して共重合したもの、またはイタコン酸などを付加させて末端基をカルボン酸などの形にしてから共重合すればなお効果がよい。また、製品になった場合のブリードアウトの問題もなく、帯電性の保持性は向上する。この共重合ポリエステルは従来のポリエステルとほとんど同一の成形加工ができる。

【0008】 高分子の帯電特性は、その製造と密接な関係にあることはあきらかである。その構造として、

(1) 基本的化学組成、(2) 個々の鎖状分子内の基本分子単位の空間的配置 (ミクロ構造)、(3) 高分子鎖の空間的配置 (マクロ構造) の 3 つのレベルが指摘される。

【0009】 本発明では、この帯電性の向上する効果が何故発現するのか、正確な原因はわからないが、化学式 (1) の化合物がポリエステルと共重合した場合、これをコロナ放電してエレクトレット化すると、側鎖にリン化合物がぶら下がった形で、P-O 結合 (図 1) の部分が切断され、2 つの芳香環に電荷が保持され、エレクトレット化が容易になるものと考えられる。また側鎖が小さく立体障害を受けやすく、側鎖双極子の配向緩和が

遅いため電荷減衰が著しく向上するものと考えられる。

【0010】難燃性については、リン化合物がポリマー中に含有されることにより、燃焼時のドリップ性が発現して難燃効果に寄与するものと考えられる。従って、リン化合物をモノマーとしてブレンドしてもよいが、共重合することにより、ブリードアウトの問題もなく一層効果としては良い。

【0011】本発明で前記共重合ポリエステルを用いてシート状にする場合、極細繊維状シートにする場合が好ましく特に、紡糸から直接不織布にするスパンボンド法やメルトブロー法、ウォーターパンチ法が好適である。これらの方法で得られたものを第2シートで補強することも可能である。

【0012】また、前記共重合ポリエステルを用いてスプリット繊維として用いることも有効である。スプリット繊維とは、一軸延伸フィルムを延伸方向に微細に割った繊維であり、連続繊維であっても不連続繊維であってもかまわない。またスプリット繊維の幅は数 μm から数100 μm であり、その分布は特に限定するものではないが、好ましい範囲としては20 μm 未満の繊維が20%以上、20~40 μm 未満の繊維が30%以下、40 μm 以上の繊維が30%以上があげられる。ここで、20 μm 未満の細い繊維と40 μm 以上の太い繊維の含有率が特に重要である。本発明でスプリット繊維を作る方法としては、ヤスリ、針、刃を植え込んだロールを高速回転でさせ、一軸延伸フィルムを傷つけ、あるいは切り目を入れ微細に割る方法が挙げられる。メルトブロー法に比べて帯電量の増加が可能となる。

【0013】エレクトレット化は、通常の方法即ち、コロナ放電による荷電、電子線照射による荷電、高電界下での荷電などが挙げられる。本発明ではコロナ放電法を採用した。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に使用する高分子重合体は、ポリエステル以外にポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイト、フッ素系樹脂、塩素系樹脂、ビニール樹脂および／またはブレンドされたものに化学式(1)を混合または共重合したものの熱可塑性樹脂よりなり、可紡性のあるものである。

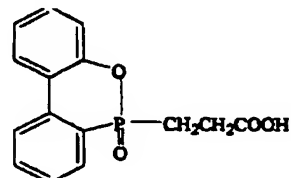
【0015】上記高分子重合体に式1の化合物を混合または共重合してリンを含有させ、その樹脂組成物の溶融比抵抗が0.1~10($\times 10^8 \Omega \text{cm}$)、好ましくは0.1~5($\times 10^8 \Omega \text{cm}$)としたものである。これ以下であれば、帯電性の効果は小さく、逆にこの範囲以上であれば、効果はほぼ一定化する。

【0016】本発明に用いる下記一般式(1)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物の具体的なアルキルホスフィン酸化合物としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナンスレン-10-オキ

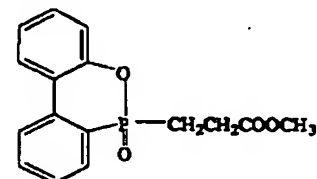
サイド(HCA)、6,8-ジクロル-9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、その他下記化学式(a)~(z)、(α)~(σ)などがあげられる。

【0017】

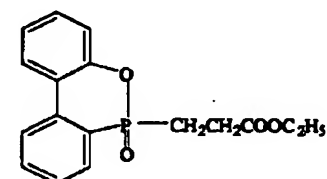
【化2】



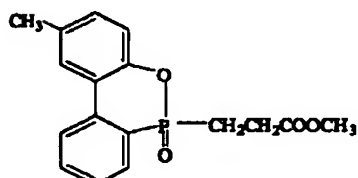
(a)



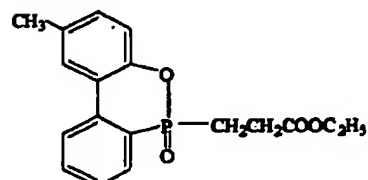
(b)



(c)



(d)



(e)

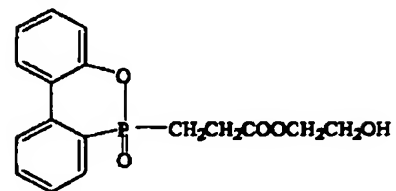
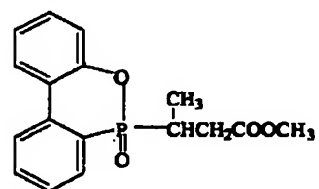
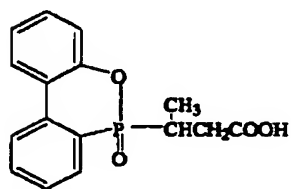
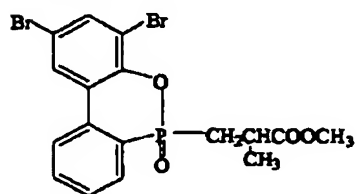
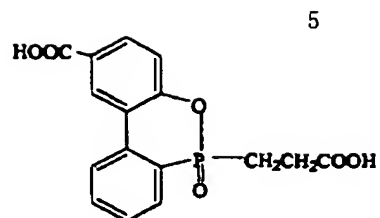
【0018】

【化3】

(4)

特開 2002-348480

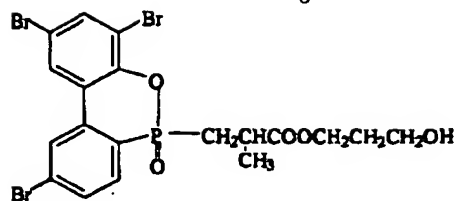
6



【0019】

【化4】

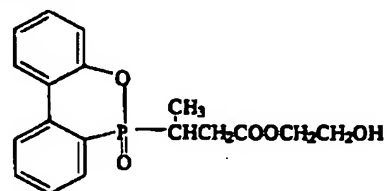
(f)



(k)

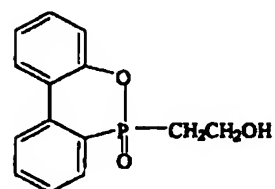
(g)

10



(l)

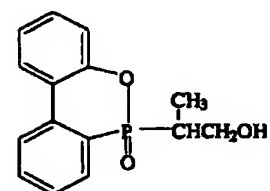
(h)



(m)

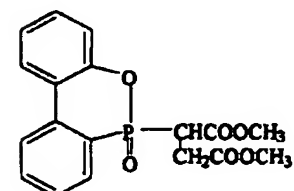
(i)

20



(n)

(j)



(o)

30

【0020】

【化5】

(5)

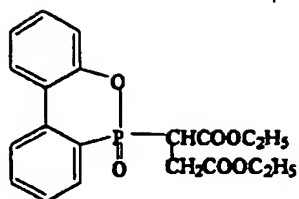
特開 2002-348480

8

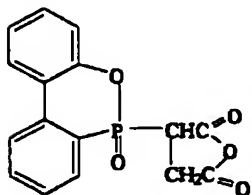
7

【0021】

【化6】

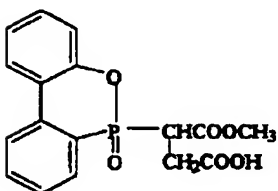


(p)

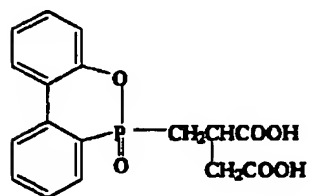


(q)

10

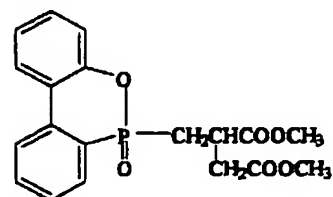


(r)



(s)

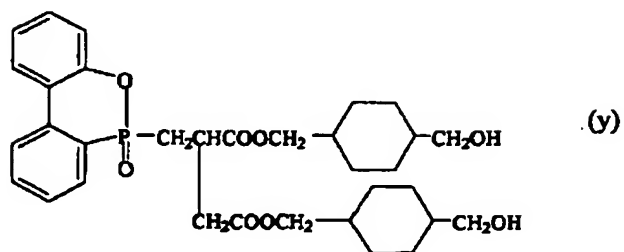
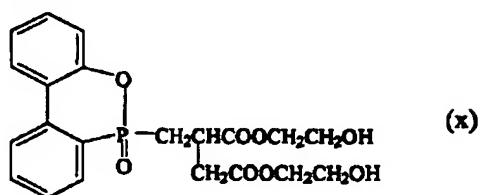
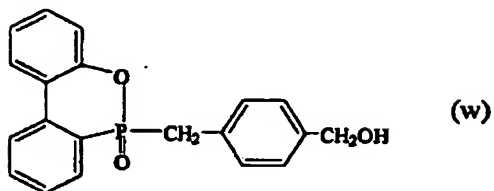
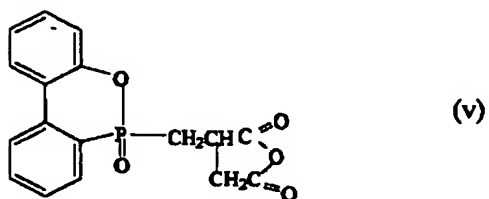
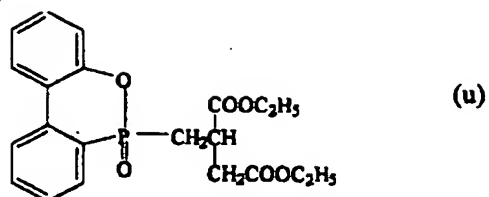
20



(t)

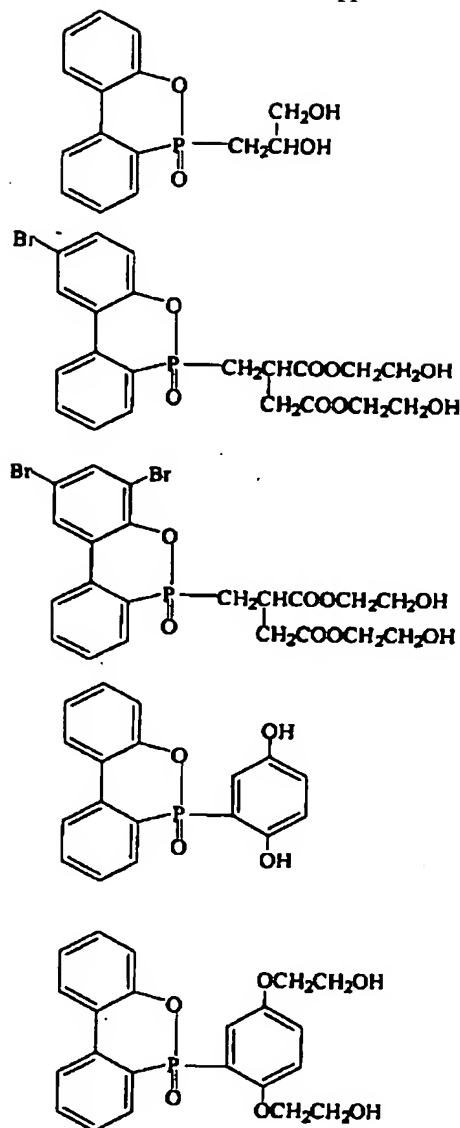
30

9



【0022】

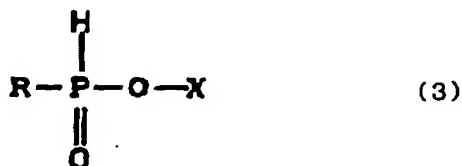
【化7】



【0023】さらにアルキルホスフィン酸化合物としては、上記以外に【化8】で示される化合物も有効である。具体的には、フェニルホスフィン酸ナトリウム、フェニルホスフィン酸カリウム、フェニルホスフィン酸リチウム、フェニルホスフィン酸カルシウム、フェニルホスフィン酸マグネシウム等がある。

【0024】

【化8】



(式中、Rは炭素数1以上22以下のアルキル基、フェニル基、ナフチル基およびアントラセン基を示し、Xは金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン

を示す。)

【0025】上記ポリマーを用いてエレクトレット材料とする場合は、一般できなスパンボンド法以外に、一旦製膜して従来の方法でスプリットファイバーにする方法やメルトブロー法にて極細不織布を作成して、コロナ放電による荷電を施せばよい。

【0026】上記高分子重合体のエレクトレット性については、熱安定性に優れ、表面電荷密度が 0.5×10^{-10} クーロン/ cm^2 以上を示し、過酷な条件で長時間使用されてもトラップ電荷量の低下はわずかである。

【0027】エレクトレット材料をろ過材として使用する場合、表面電荷密度が 0.5×10^{-10} クーロン/ cm^2 以上であるエレクトレット材料が望ましく、さらに 2.0×10^{-10} クーロン/ cm^2 以上であれば望ましい。

【0028】本発明のエレクトレットフィルターは、前記リン化合物を含有することにより、難燃性の効果も発揮する。特にドリップ性に優れ、また従来のように難燃剤を添加したものと異なり、ブリードアウトもなく、除塵効果、帯電性効果への影響もない。また、共重合しているために、紡糸や製膜時に難燃剤の粒径、粒度などの影響を受けず、糸切れ、膜切れなどもなく安定した操業が可能となる。

【0029】さらに使用済の該フィルターは、ポリエステルでできていることから、一般の回収ポリエステルと同様に回収処理として再利用が可能である。特に共重合しているものは、なんら通常のポリエステルと変わらない。従来のように難燃剤にリン系難燃剤などを使用したものは、一般の回収ポリエステルに混合するとリン酸が発生し、反応缶などに悪影響を及ぼすが、本発明にはこのようなことは認められない。

【0030】実施例により本発明のさらに詳細な説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0031】リン含有化合物として前記の化合物Sを使用し、テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、リン原子含有量が10,000ppmになるように重合させて得られた固有粘度が $\pm 0.59 \text{ dl/g}$ のリン含有共重合ポリエステルを合成した。

【0032】実施例1

メルトブロー不織布は、前記リン含有量10,000ppmとしたレジンを熔融混合したものを、ルーダーより溶融押し出しでメルトブロー法により、目付け30g/ m^2 、平均繊維径が2.0 μm 、厚み0.3mmになるようにメルトブロー紡糸して極細繊維不織布を得た。次に、この不織布を敷いたアース板上に置き、アース板の上方1cmに設置した針電極(春日電機株式会社製 帯電電極)に+20KVの直流高電圧を印加し、コロナ正イオンを発生させ10秒間エレクトレット化処理した。

【0033】実施例2

スプリットファイバーは、リン含有量 10,000ppm としたポリエステル共重合で得られたレジンとを溶解混合したものを製膜し、延伸後厚さ 10 μ m のフィルムを得た。このフィルムを実施例 1 と同様の方法で荷電し、荷電後、針ロールにて割り、カーディング後の平均繊維幅を 100 μ m、シート目付を 100g/m² スプリット繊維を得た。次にこのスプリット繊維を 75mm にカットした後、カードに供給しカーディング加工して、ニードルパンチ加工を施してエレクトレットフィルターを得た。

【0034】比較例 1, 2

リン含有量ポリエステル共重合体の変わりに通常のポリエステルを用いる以外は実施例 1, 2 と同様の操作を行い、それぞれエレクトレットフィルターを得た。

【0035】粒子捕集効率の評価は粒子径 0.3 μ m の DOP 粒子を用い、図 1 に示した粒子捕集効率測定器で行った。エレクトレット不織布 3 はダクト内に設置され、流量計 4 をフィルター通風速度が 5.3cm/秒になるようバルブ 5 でコントロールし、エレクトレット不織布の上流、下流の DOP 粒子個数を粒子測定器 7 (株式会社 RION 製 KC-14) で測定した。捕集係数は数 1 を用いて算出した。

【0036】(式 1) 粒子捕集効率 (%) = (1 - 下流側粒子個数 / 上流側粒子個数) × 100

【0037】粒子捕集効率が高いほど、エレクトレット不織布のエアフィルターとしての性能は優れている。

【0038】表面電荷密度は、該不織布をアース板上に置き、上方より表面電位計 (川口電気株式会社製 表面*

* 電位計 S-211 型) の検出プローブで該不織布の表面電位を測定し、数式 1 で算出した。

【0039】(式 2) 表面電荷密度 (C/cm²) = $\epsilon_s \cdot \epsilon_o \cdot V / t$

【0040】ここで、 ϵ_s はエレクトレット不織布の比誘電率でほぼ 1 であり、 ϵ_o は真空の誘電率で 8.85 × 10⁻¹⁴ F/cm、V は表面電位 (V)、t は該不織布の厚み (cm) である。表面電荷密度の値はエレクトレット不織布の帯電量を意味し、この値が高いほど帯電量が高いことを示している。ただし、スプリットタイプについては、繊維一本一本が荷電されており、これらがランダムに配向してシートを形成しているため、シート全体を見た場合、表裏で分極しておらず、従って、表面電荷は測定できなかった。

【0041】難燃性の評価は、JIS-K7201 に準拠して、限界酸素濃度指数 (LOI 値) を求めた。LOI 値とは、限界酸素指数のことで、値が大きいほど難燃性に優れていることを示す。

【0042】実施例 1, 2 に表面電荷密度、除塵効率、難燃性について表 1 に示した。いずれの場合も、アルキルホスフィン酸化合物を含有することにより、高温サイドにおいて高い表面電荷密度を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持するに優れていることがわかる。このエレクトレット材料は製造後、6ヶ月経過した後もほとんど性能の変化はなかった。また難燃性も優れていることが判明した。

【0043】

【表 1】

	タイプ分類	電荷密度 × 10 ⁻¹⁰ C/m ²	粒子捕集効率率 (%)	難燃性 (LOI 値)
実施例 1	メルトブロー	0.80	96.0	30
実施例 2	スプリット	—	90.0	30
比較例 1	メルトブロー	0.30	85.0	21
比較例 2	スプリット	—	75.0	21

【0044】

【発明の効果】アルキルホスフィン酸化合物を含有することにより、高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持する帯電性、難燃性に優れているこ

とがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】粒子捕集効率測定器の概略図である。

【図 2】表面電位測定器の概略図である。

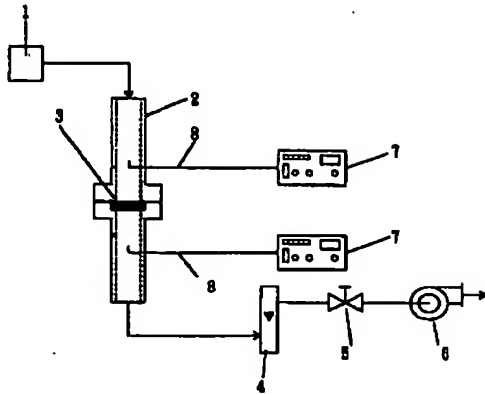
【符号の説明】

- 1 DOP粒子発生機
- 2 ダクト
- 3 エレクトレット不織布
- 4 流量計
- 5 バルブ

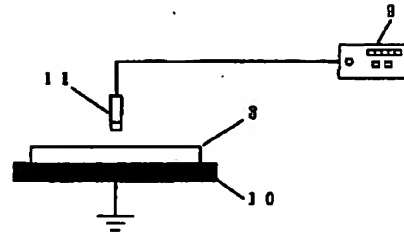
- * 6 ブロワー
- 7 粒子計測器
- 8 サンプリング管
- 9 表面電位計
- 10 アース板

- * 11 表面電位検出プローブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA13 BC01 BC11
 4D054 AA11 BC16
 4J002 BB031 BB121 BD021 BD121
 CF031 CG011 CL001 CN011
 EV136 GT00